

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re PATENT APPLICATION of  
Inventor(s): BERGEMANN et al.

Appln. No.: 09	
Series Code ↑	↑ Serial No.

Group Art Unit: Not Yet Assigned



Filed: March 16, 2001

Examiner: Not Yet Assigned

Title: CARBON BLACK

Atty. Dkt. P 277112	000131 RS
M#	Client Ref

Date: March 16, 2001

**SUBMISSION OF PRIORITY  
DOCUMENT IN ACCORDANCE  
WITH THE REQUIREMENTS OF RULE 55**

Hon. Asst Commissioner of Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:


Please accept the enclosed certified copy(ies) of the respective foreign application(s) listed below for which benefit under 35 U.S.C. 119/365 has been previously claimed in the subject application and if not is hereby claimed.

<u>Application No.</u>	<u>Country of Origin</u>	<u>Filed</u>
100 12 784.3	GERMANY	March 16, 2000

Respectfully submitted,

Pillsbury Winthrop LLP  
Intellectual Property Group

1100 New York Avenue, NW  
Ninth Floor  
Washington, DC 20005-3918  
Tel: (202) 861-3000  
Atty/Sec: ASH/JRH

By Atty:	<u>Ann S. Hobbs</u>	Reg. No.	<u>36830</u>
Sig:	<u></u>	Fax:	(202) 822-0944
		Tel:	(202) 861-3063



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 100 12 784.3  
**Anmeldetag:** 16. März 2000  
**Anmelder/Inhaber:** Degussa-Hüls Aktiengesellschaft,  
Frankfurt am Main/DE  
**Bezeichnung:** Ruß  
**IPC:** C 09 C, C 10 C, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. Februar 2001  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

**Seiler**



## Ruß

Die Erfindung betrifft einen Ruß, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie seine Verwendung.

Es ist bekannt, Ruß mit organischen Gruppen zu versehen, indem man die organischen Gruppen mittels einer Diazoniumgruppe, die über das primäre Amin erzeugt wird, mit dem Ruß verknüpft (WO 96/18688).

Dieses bekannte Verfahren hat folgende Nachteile:

- 10 ♦ Die Modifizierung mittels Diazoniumsalzen erfolgt überwiegend in wäßriger Phase. Aufgrund der hohen Verdampfungsenthalpie von Wasser ist die anschließend notwendige Trocknung mit großem Energieaufwand, also hohen Kosten verbunden.
- 15 ♦ Neben dem eigentlichen Modifizierungsreagenz müssen überwiegend zusätzliche Säuren zur Einstellung des pH-Wertes eingesetzt werden. Diese Säuren werden nicht an den Ruß gebunden, sondern stellen eine Verunreinigung im Ruß dar oder müssen durch Reinigungsschritte entfernt werden.
- 20 ♦ Zur Durchführung der Diazotierung ist der Einsatz von Nitrit in saurem Medium erforderlich. Dabei können sich giftige Stickstoffoxide bilden.
- 25 ♦ Die ebenfalls zur Diazotierung verwendbaren nichtionischen organischen Nitrite sind teilweise giftig und leicht brennbar sind.  
Reste der Nitrite (Gegenionen, Alkylreste) verbleiben ungebunden als Verunreinigung im Ruß.

Aus Kautschuk Gummi Kunststoffe 10, 681-687 (1999) sind modifizierte Ruße bekannt, die durch radikalische Umsetzung von Fettsäuren mit Ruß unter Verwendung von DCP als Radikalbildner erhalten werden.

Ferner sind Ruße mit chemisch gebundenen funktionellen Gruppen bekannt, die hergestellt werden durch Radikalbildner, wie

- peroxidische Polymere (JP 11335603),
- 5 • azogruppenhaltige Polymere (JP 11335602),
- A1-O-O-A2 mit A1,A2=Hydrocarbyl, Aryl, Heterocyclen (JP 11335587),
- A1-OCOO-A2 (JP 11335586),
- Diacylperoxid (JP 11335601),
- 10 • Oxidation mit Peroxidicarbonatderivaten (JP 11323179),
- Azonitrilverbindungen (JP 11323176),
- Azoverbindungen (JP 11323229),
- Hydroperoxiden (JP 11323222),
- Tetraoxacyclohexan (JP 11323180),
- 15 • Verbindungen der hyposalpetrigen Säure (JP 11323178) und
- Azidverbindungen (JP 11323177).

Aus EP 0569503 ist ein Verfahren zur Oberflächenmodifizierung von kohlenstoffhaltigem Materials mit aromatischen Gruppen durch elektrochemische Reduktion eines Diazoniumsalzes bekannt.

20

Nachteile der Azid-, Azo- beziehungsweise Peroxidverbindungen sind die geringe Lagerstabilität, leichte Zersetzbarkeit und damit verbundene schwierige Handhabung.

- 25 Aufgabe der Erfindung ist es, einen Ruß mit organischen Gruppen zur Verfügung zu stellen, wobei der erfindungsgemäße Ruß nicht durch Säuren, Salze und ähnliche

Verbindungen verunreinigt ist, der Ruß nicht mit hohem Energieaufwand getrocknet werden muß, keine giftigen Abgase bei der Modifizierung entstehen, keine oder nur geringe Mengen leicht entfernbarer Lösemittel erforderlich sind, die Modifizierung ohne Lösungsmittel möglich ist und das Modifizierungsmittel lagerstabil und eine gute Handhabbarkeit besitzt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Ruß mit organischen Gruppen, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß die organischen Gruppen über mindestens eine Sulfid- und/oder Polysulfidbrücke mit dem Ruß verbunden sind.

Der Ruß mit organischen Gruppen kann die Formel  $\text{Ruß-S}_x\text{-R}$  besitzen, wobei

R= Alkyl, durch Y funktionalisiertes Alkyl, Polymere, cyclische organische Gruppen, Aryl, durch Y funktionalisiertes Aryl  $\text{ArY}_n$ , mit  $n=1-5$ ,

Y= -OH, -SH, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>M, -B(OH)<sub>2</sub>, -O(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-H, -COOH, -COOM, -NH<sub>2</sub>, -NR<sub>2</sub>, -N((CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H)<sub>2</sub>, CON((CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H)<sub>2</sub>, Trialkoxysilyl, Perfluoralkyl, R<sup>2</sup>, -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, -NR<sub>3</sub><sup>+</sup>, -SO<sub>2</sub>-NR<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -Cl, -CO-NR<sub>2</sub>, -SS-, -SCN, mit

R<sup>2</sup>= aliphatische Gruppe, beispielsweise Alkane, Alkene, Alkohole, Ether, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren oder Kohlenwasserstoffe, eine cyclische organische Gruppe, beispielsweise alicyclische Kohlenwasserstoffe, eine organische Verbindung mit einem aliphatischen und einem cyclischen Teil, die substituiert oder unsubstituiert, verzweigt oder unverzweigt, chromophore Gruppen oder Farbstoffe

und  $x = 1-8$ , vorzugsweise 1, sind.

Cyclische organische Gruppen können Cycloalkyle, Cycloalkenyle, heterocyclische Verbindungen wie zum Beispiel Pyrrolidinyl-, Pyrrolinyl-, Piperidinyl oder

Morpholinyl, Arylgruppen wie zum Beispiel Phenyl, Naphthyl oder Anthracenyl, sowie Heteroarylgruppen wie zum Beispiel Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyridinyl, Thienyl, Thiazolyl, Furyl oder Indolyl, sein.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform kann die organische Gruppe kein Silizium enthalten.

Als Ruß können Furnaceruß, Gasruß, Channelruß, Flammruß, Thermalruß, Acetylenruß, Plasmaruß, Inversionsruße, bekannt aus DE 195 21 565, Si-haltige Ruße, bekannt aus WO 98/45361  
10 oder DE 19613796, oder metallhaltige Ruße, bekannt aus WO 98/42778, Lichtbogenruß und Ruße, die Nebenprodukte chemischer Produktionsprozesse sind, verwendet werden. Der Ruß kann durch vorgelagerte Reaktionen aktiviert werden.

- Es können Ruße, die als Verstärkerfüllstoff in  
15 Kautschukmischungen verwendet werden, eingesetzt werden.

Es können Farbruße eingesetzt werden.

- Weitere Ruße können sein: Leitfähigkeitsruß, Ruß zur UV-Stabilisierung, Ruß als Füllstoff in anderen Systemen als Kautschuk, wie zum Beispiel in Bitumen, Kunststoff, Ruß als  
20 Reduktionsmittel, in der Metallurgie.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Ruß mit organischen Gruppen, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß dieser erhältlich ist durch Umsetzung von organischen Verbindungen der allgemeinen Formel  $R-S_y-R$ , mit  $y = 2-10$ ,  
25 mit Ruß.

Die primär aufgebrauchten Gruppen können durch Folgereaktionen weiter modifiziert werden.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Rußes, welches dadurch  
30 gekennzeichnet ist, daß man Ruß und Verbindungen der allgemeinen Formel  $R-S_y-R$ , wobei  $y = 2-10$ , R die oben

angeführte Bedeutung hat und R gleich oder verschieden sein kann, umgesetzt.

Als Verbindungen der allgemeinen Formel  $R-S_y-R$  können Verbindungen eingesetzt werden, die radikalisch spaltbare Bindungen aufweisen.

Die Gruppen R können dabei auf die potentiellen Anwendungsgebiete maßgeschneidert werden, da das gefundene Reaktionsprinzip sowohl die Einführung von hydrophilen, wie auch von lipophilen Resten gestattet.

10 Die Reste können auch ionisch, polymer oder für weitere Reaktionen reaktiv sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann die organische Gruppe R kein Silizium enthalten.

Die Verbindung mit der allgemeinen Formel  $R-S_y-R$  kann auf den Ruß aufgebracht werden durch Einmischen oder Aufsprühen. Die Verbindung mit der allgemeinen Formel  $R-S_y-R$  kann als Pulver, Schmelze oder Lösung aufgebracht werden. Besonders vorteilhaft kann die Aufbringung der Verbindung während der Rußherstellung sein, wobei die Zugabe der Verbindung an einem Ort erfolgt, der die notwendige Temperatur aufweist.

Die Reaktion zur Modifizierung des Rußes kann vorzugsweise lösungsmittelfrei oder in einem Lösungsmittel, vorzugsweise leicht flüchtigen organischen Lösungsmittel, durchgeführt werden.

Die Reaktion zur Modifizierung des Rußes kann durch Temperung erfolgen.

Die Reaktion zur Modifizierung des Rußes kann bei Temperaturen von  $0^{\circ}$ - $300^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $150^{\circ}$ - $250^{\circ}\text{C}$ , durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Ruße mit organischen Gruppen können sowohl als Füllstoff, Verstärkerfüllstoff, UV-Stabilisator, Leitfähigkeitsruß, als auch als Pigment in Kautschuk, Kunststoff, Druckfarben, Tinten, Inkjet-Tinten, Lacken, Farben, Bitumen, Beton, anderen Baustoffen und Papier eingesetzt werden. Ferner kann der erfindungsgemäße Ruß als Reduktionsmittel in der Metallurgie verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Ruße weisen den Vorteil auf, daß

- 10 - polar modifizierte Ruße (zum Beispiel mit  $-SO_3-$  Gruppen) besser in polaren Systemen, vorrangig Wasser, dispergierbar sind,
- unpolar modifizierte Ruße (zum Beispiel mit Alkylgruppen) besser in unpolaren Systemen, wie zum Beispiel Ölen, zu dispergieren sind,
- 15 - geeignet modifizierte Ruße mit polaren oder sterisch-sperrigen Gruppen, in den Systemen elektrostatisch, beziehungsweise sterisch stabilisiert werden,
- modifizierte Ruße, besser in Dispersionen stabilisiert sind und bessere koloristische Eigenschaften wie Farbtiefe und Blaustichigkeit aufweisen,
- 20 - Ruße mit weiterhin reaktiven Substituenten zur Kopplung und Vernetzung in Systemen (zum Beispiel Kautschuk), genutzt werden können,
- 25 - reaktiv modifizierte Ruße eine Anbindung des Rußes an das Polymer ermöglichen.

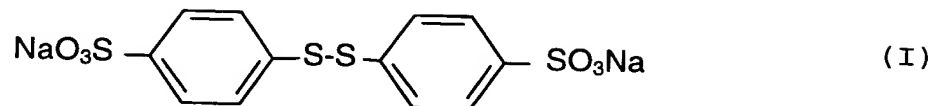
Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die guten Lagerstabilitäten der Ausgangsverbindungen und deren einfache Handhabung.

Die erfindungsgemäßen Ruße können dabei arm an Nebenprodukten, Salzen, Säuren und Feuchtigkeit hergestellt werden.



**Beispiel:**

20 g des Disulfids gemäß Formel I



- 5 werden feinverteilt als wäßrige Lösung auf 100 g Farbruß FW 1 aufgebracht und das Lösungsmittel entfernt. Die anschließende Festkörperreaktion wird fünf Stunden bei 180°C beziehungsweise 250°C Ofentemperatur durchgeführt. Die Ausbeute beträgt 90 % (bei 180°C) und 95% (bei 250°C).
- 10 Der Farbruß FW 1 ist ein Handelsprodukt der Firma Degussa-Hüls.

**Patentansprüche**

1. Ruß mit organischen Gruppen, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Gruppen über mindestens eine Sulfid- und/oder Polysulfidbrücke mit dem Ruß verbunden sind.
- 5 2. Ruß mit organischen Gruppen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese die Formel Ruß-S<sub>x</sub>-R besitzen, wobei  
R= Alkyl, durch Y funktionalisiertes Alkyl, Polymere, cyclische organische Gruppen, Aryl, durch Y  
10 funktionalisiertes Aryl ArY<sub>n</sub>, mit n=1-5,  
Y= -OH, -SH, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>M, -B(OH)<sub>2</sub>, -O(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-H, -COOH, -COOM, -NH<sub>2</sub>, -NR<sup>2</sup><sub>2</sub>, -N((CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H)<sub>2</sub>, CON((CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H)<sub>2</sub>, Trialkoxysilyl, Perfluoralkyl, R<sup>2</sup>, -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, -NR<sup>2</sup><sub>3</sub><sup>+</sup>, -SO<sub>2</sub>-NR<sup>2</sup><sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -Cl, -CO-NR<sup>2</sup><sub>2</sub>, -SS-, -SCN, mit  
15 R<sup>2</sup>= aliphatische Gruppe, eine cyclische organische Gruppe, eine organische Verbindung mit einem aliphatischen und einem cyclischen Teil, die substituiert oder unsubstituiert, verzweigt oder unverzweigt, chromophore Gruppen oder Farbstoffe,  
20 und x=1-8 sind.
3. Ruß mit organischen Gruppen, dadurch gekennzeichnet, daß dieser erhältlich ist durch Umsetzung von organischen Verbindungen der allgemeinen Formel R-S<sub>y</sub>-R, wobei y = 2-10 und R die oben angeführte Bedeutung hat, mit Ruß.
- 25 4. Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Rußes, dadurch gekennzeichnet, daß man Ruß und Verbindungen der allgemeinen Formel R-S<sub>y</sub>-R, wobei y = 2-10 und R die oben angeführte Bedeutung hat, und R gleich oder verschieden sein kann, umsetzt.
- 30 5. Verfahren zur Herstellung des Rußes nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Modifizierung in einem Lösungsmittel oder ohne Lösungsmittel durchführt.

6. Verwendung des Rußes nach Anspruch 1-3 als Füllstoffe,  
Verstärkerfüllstoff, Leitfähigkeitsruß, Pigment und UV-  
Stabilisator in Kautschuk, Tinten, Farben, Inkjet-  
Tinten, Druckfarben, Lacken, Beton, Kunststoffen,  
5 Baustoffen, Papier und Bitumen.

## Zusammenfassung

### Ruß

Ruß mit organische Gruppen, wobei die organischen Gruppen über mindestens eine Sulfid- und/oder Polysulfidbrücke mit dem Ruß verbunden sind.

Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Rußes beschrieben, wobei Ruß und Verbindungen der allgemeinen Formel  $R-S_y-R$  umgesetzt werden.

10 Die erfindungsgemäßen Ruße können als Füllstoff, UV-Stabilisator, Leitfähigkeitsruß und Pigment verwendet werden.